第 29 卷 第 2 期
2015 年 2 月

材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH

Vol. 29 No. 2
February 2015

功能化离子液体的合成及其溶解稻草体系对酚醛树脂的改性*

郭立颖 张 彬 王志明 马秀云 黄鹏程

(沈阳工业大学石油化工学院 辽阳 111003)

摘 要 合成了氯化1-(2-羟乙基)-3-甲基咪唑离子液体[HeMIM]Cl、溴化1-乙胺基-3-甲基咪唑离子液体[AeMIM]Br和氯化1-羧乙基-3-甲基咪唑离子液体[CeMIM]Cl三种功能化咪唑离子液体, 并分别进行了红外与氢核磁结构表征。用这三种离子液体溶解稻草, 并将溶解体系原位与苯酚和甲醛共混制备出酚醛复合材料, 研究了离子液体种类对稻草溶解率和酚醛树脂性能的影响。结果表明, 用离子液体及其溶解稻草产物制备的酚醛复合材料性能得到明显的改善。[CeMIM]Cl溶解的效果最好, 用其溶解稻草产物制备的酚醛复合材料游离醛含量最低。用[AeMIM]Br溶解稻草产物制备的酚醛复合材料力学性能最好, 拉伸强度从3.28 MPa提高到9.48 MPa, 冲击强度由0.93 kJ/m^{2}提高到5.88 kJ/m^2。

关键词 有机高分子材料, 功能化离子液体, 溶解, 稻草, 酚醛复合材料, 游离醛含量, 拉伸强度, 冲击强度

分类号 TB324, O632 文章编号 1005-3093(2015)02-0149-06

Synthesis of Functional Ionic Liquids as Solvent for Straw and Application in Modification of Phenolic Resin

GUO Liying** ZHANG Bin WANG Zhiming MA Xiuyun HUANG Pengcheng

(School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China)

*Supported by the National Natural Science Foundation of China No. 51203091, Liaoning Province Education Department Project No. L2014037 and College Students' Innovation and Entrepreneurship Training Project No. 101422013068.

Manuscript received July 13, 2014; in revised form August 19, 2014.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: 15140998399, E-mail: lyguo1981@163.com

ABSTRACT Three Functional ionic liquids of 1-(2- hydroxyethyl)-3-methyl imidazole chloride ([HeMIM] Cl), 1-ethylamine-3-methyl imidazole bromide ([AeMIM]Br) and 1-carboxy ethyl-3- methyl imidazole chloride ([CeMIM]Cl) were synthesized and characterized by FTIR and HNMR. Then straw was dissolved in the three ionic liquids respectively to produce three solutions of straw, which were further in situ blended with phenol and formaldehyde to prepare phenolic resin composites. The effect of the type of ionic liquids on the dissolution rate of straw and the effect of solutions of straw on the properties of phenolic resin were investigated. The results show that the properties of phenolic resin composites were improved obviously by the three solutions of straw. Among the three ionic liquids, the [CeMIM] Cl is the best solvent for straw to produce the solution, with which the lowest free formaldehyde containing phenolic resin composites may be synthesized; while phenolic resin composite synthesized with the [AeMIM] Cl solution of straw exhibits the best mechanical performance: its tensile strength increased from 3.28 MPa to 9.48 MPa and impact strength increased from 0.93 kJ/m^2 to 5.88 kJ/m^2 respectively in comparison with those of the ordinary phenolic resin.

KEY WORDS organic polymer materials, functional ionic liquid, dissolution, straw, phenolic resin composites, free formaldehyde content, tensile strength, impact strength

离子液体因其具有优异的性能而广泛用于有机合成、反应催化、分离萃取、复合材料制备等领域[1-5]。离子液体的问世为化学反应提供了不同于传统溶剂的反应环境, 有助于在更高水平上实现高分子结构和聚合反应的控制。将离子液体引入到有机高分子材料中, 可制备出高性能环保型改性高分子材料。

酚醛树脂具有良好的力学性能、耐热性、电绝缘

* 国家自然科学基金51203091, 辽宁省教育厅一般项目L2014037和大学生创新创业计划训练项目101422013068资助。
2014年7月13日收到初稿; 2014年8月19日收到修改稿。
本文联系人: 郭立颖

性、尺寸稳定性、成型加工性、阻燃性等性能, 广泛应用在汽车、电子、电气、交通、军事等领域, 并逐步取代了一些工程塑料、金属及合金[6]。随着人造板工业的发展和环保事业的需求, 已有的酚醛树脂胶粘剂的性能已满足不了许多高新技术的要求, 以石油为原料的酚醛树脂的生产成本不断提高。同时, 在生产酚醛树脂过程中产生的有毒游离甲醛很难除去, 使酚醛树脂的环保问题一直受到关注。因此, 研究石油原料的酚、醛替代品来制备高性能、低游离醛释放量的绿色酚醛树脂, 使其向着功能化和精细化的方向发展极为必要。

近年来, 酚醛胶树脂的改性工作主要集中在环保性能、固化性能、耐高温性能以及力学性能优化等方面。杜郢等[7]采用两次加碱一次回流法用有机硅和蔗糖对酚醛树脂进行复合改性, 降低了游离醛释放量, 提高了酚醛树脂胶膜的柔韧性; Wang 等[8]研究了标准酚醛树脂的固化动力学过程与固化原理之间的关系, 通过建立动力学模型, 分析酚醛胶粘剂固化的全过程; Hoong 等[9]用快速成长的双子叶木材制备改性酚醛胶粘剂, 系统研究酚醛树脂的理化性质并改善了机械强度; Tabarsa 等[10]用小麦秸秆制备酚醛树脂, 研究了酚醛树脂的物理性能和力学性能; 这些研究工作为酚醛树脂进一步的改性研究奠定了理论基础, 本文用功能化离子液体及其溶解的稻草产物改性酚醛树脂制备酚醛复合材料, 研究几种关键因素对其性能的影响。

1 实验方法

1.1 实验原料及仪器

主要原料: N-甲基咪唑; 氯乙醇; 氯乙酸; 2-溴乙胺盐; 苯酚; 甲醛; 氢氧化钠; 乙醇、乙酸乙酯等有机溶剂; 稻草。

主要仪器设备: MAGNA-IR750 型傅立叶红外光谱仪(FTIR); AVANCE AV－400 型超导傅立叶数字化核磁共振谱仪(NMR); D/max-2400 型全自动X射线衍射仪; TM3000 型电镜扫描仪; XLB－D400×400×2 型平板硫化机; CMT4304 电子万能试验机; DJF－20型动态冲击分析仪; SFX-2L型旋转蒸发仪。

1.2 功能化离子液体的合成及表征

将N-甲基咪唑分别与氯乙醇、氯乙酸、2-溴乙胺盐等原料按摩尔比为1.2∶1的比例混合加入带有回流冷凝管的圆底烧瓶中, 在80℃水浴中搅拌8−36 h, 合成三种咪唑侧链分别含有羟基、羧基和氨基等功能化基团的氯/溴代离子液体。随着反应的进行反应体系逐渐由原来的无色透明溶液转变为带有一定粘度的淡黄色溶液, 反应结束后将合成的离子液体移至分液漏斗中用乙醚反复洗涤3次, 以除去未反应的甲基咪唑原料。再将乙醚处理过的离子液体置于真空干燥箱内在80℃、0.08 MPa条件下烘干24 h, 得产物即为三种功能化咪唑离子液体。然后用红外光谱仪与核磁共振谱仪对其结构分别进行表征。合成的三种功能化离子液体化学结构图如图1所示。

[HeMIM]Cl 红外与氢核磁分析结果为: IR (KBr, cm^{-1}): 3410(O-H), 3146(C－H), 2956(C－H), 2876(C－H), 1644(C=C), 1574(C=N), 1167(C-O), 755(imidazole ring)。1H-NMR(400MHz, DMSO): 5.40(d, 1H, OH-a), 3.88(d, 3H, CH_3-b), 7.76(d, 1H, CH-c), 7.71(s, 1H, CH-d), 9.23 (s, 1H, CH-e), 4.23(s, 2H, CH_2-f), 3.71 (s, 2H, CH_2-g), 2.50(DMSO)。

[AeMIM]Br 红外与氢核磁分析结果为: IR (KBr, cm^{-1}): 3455(N-H), 3163(C－H), 2957(C－H), 2870(C－H), 1616(C=C), 1579(C=N), 744(imidazole ring)。1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$): 4.01(d, 2H, NH_2-a), 4.03(d, 3H, CH_3-b), 7.10(d, 1H, CH-c), 7.37 (s, 1H, CH-d), 9.09 (s, 1H, CH-e), 4.02 (s, 2H, CH_2-f), 3.75(d, 2H, CH_2-g), 7.26($CDCl_3$)。

[CeMIM]Cl 红外与氢核磁分析结果为: IR (KBr, cm^{-1}): 3426(O-H), 3079(C－H), 2976(C－H), 2850(C－H), 1732(C=O), 1635(C=C), 1560(C=N), 1166(C-O), 763(imidazole ring)。1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$): 2.58 (d, 1H, COOH-a), 3.81(d, 3H, CH_3-b), 7.16(d, 1H, CH-c), 6.96(s, 1H, CH-d), 8.01 (s, 1H,

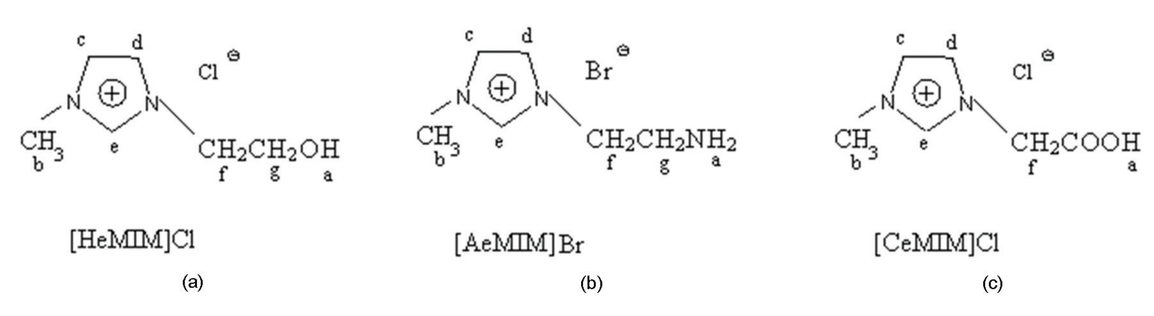


图1 三种功能化咪唑离子液体化学结构图

Fig.1 Chemical structures of three functional ionic liquids

CH-e), 3.72 (s, 2H, CH_2-f), 7.26($CDCl_3$)。

1.3 离子液体溶解稻草及其产物制备酚醛树脂复合材料

先将稻草粉碎、筛分, 将粒度小于80目的稻草用20%的碱液清洗以除去杂质及脂肪类小分子物质, 再用水洗至中性, 然后置于70℃干燥箱内干燥12 h, 然后收集备用。

用合成的三种离子液体与稻草按一定质量比加入到圆底烧瓶中, 在90℃搅拌溶解, 并定时取样, 用偏光显微镜观察溶解形貌。溶解3 h后降温至室温, 将溶解体系置入离心管中离心3 min后移除上层清液用甲醇反复洗涤下层残渣并过滤, 烘干, 称重, 计算溶解率[11]。

1.4 酚醛复合材料的制备与性能测试

按摩尔比为1∶2∶0.5的苯酚、甲醛和氢氧化钠催化剂加入到上述溶解体系中, 其中苯酚与离子液体质量比为5∶1。将上述共混体系在20 min内升温至70℃, 保持30 min后将温度缓慢升至95℃, 保持1–2 h。待体系变成棕红色的黏稠状态时降温至70℃, 减压脱水, 加入乙醇调节粘度, 使其粘度为380–400 mPa·s, 然后倒入固定模具中在平板硫化机上80–130℃条件下固化4–5 h, 得到成品。

参照文献[12]测定酚醛树脂的游离醛, 分别用CMT4304电子万能试验机和DJF－20型动态冲击分析仪测定改性前后的酚醛树脂的拉伸性能和冲击性能, 用邵氏硬度仪测定酚醛树脂的相对硬度。

2 结果和讨论

2.1 不同离子液体对稻草溶解率的影响

用合成的三种功能化离子液体溶解稻草, 溶解温度90℃, 离子液体与稻草质量比为20∶1, 考察三种离子液体对稻草溶解率的影响, 结果如图2所示。

图2给出了三种功能化离子液体对稻草的溶解效果比较。由图2可见, 三种离子液体对稻草表现出良好的溶解效果, 但溶解效果最好的是含有端羧基的咪唑离子液体[CeMIM]Cl, 溶解率超过30%, 溶解速度快。其原因是, 在三种功能化离子液体中, [CeMIM]Cl因其自身结构中的羟基酸性自催化作用所致, 此外, 该离子液体含有的端羧基而使其极性也最强, 其结构中的阳离子$[CeMIM]^+$比$[HeMIM]^+$和$[AeMIM]^+$更易与稻草纤维素中羟基上的氧原子形成配位络合。加之游离的Cl^-电负性很强, 对纤维素结构中的氢原子的牵引作用大, 从而更容易削弱纤维素分子内和分子间的氢键, 破坏纤维素的聚集态结构, 其分子链断裂, 进而被溶解。因此, [CeMIM]Cl溶解的效果最好。

2.2 用偏光显微镜观察稻草的溶解过程

用离子液体[CeMIM]Cl在80℃将稻草溶解, 在偏光显微镜头下不同时间内观察稻草的溶解图片, 如图3所示。

图3给出了溶解0, 20, 50, 80, 120 min的偏光显微照片。由图3可知, 开始溶解时稻草结构中的丝质纤维首先被溶胀, 结构变松散, 随着时间的延长纤维的超分子结构被离子液体破坏, 稻草逐渐溶解, 当溶解时间达到120 min后溶解过程基本完成。在显微镜下基本看不到丝状物质, 呈现出近乎透明的溶液。这说明, 带有功能基团的咪唑离子液体对稻草具有很好的溶解效果。

2.3 离子液体的种类及其与稻草质量比对酚醛树脂性能的影响

将合成的三种功能化咪唑离子液体及其溶解的

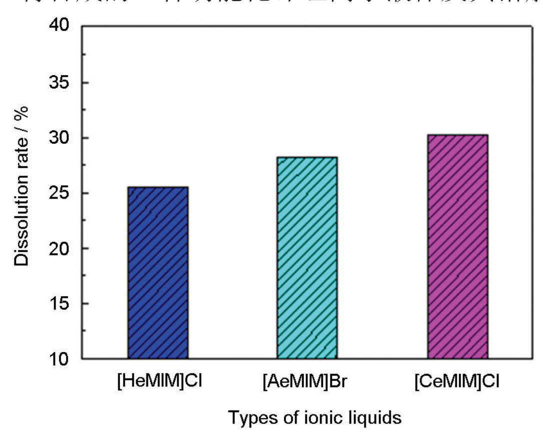


图2 离子液体种类对稻草溶解率的影响

Fig.2 Effects of ionic liquids on the dissolution rate of straw

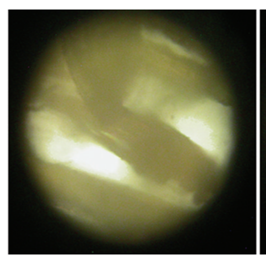
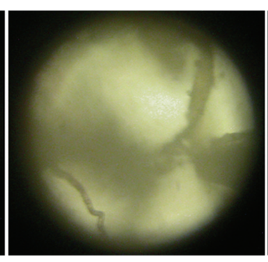
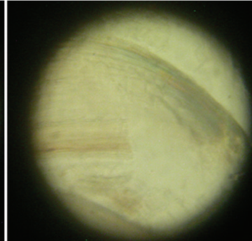
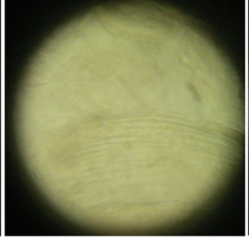
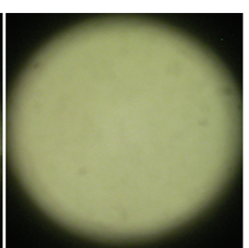






图3 偏光显微镜下离子液体[CeMIM]Cl溶解稻草过程

Fig.3 Process of [CeMIM]Cl for dissolving straw observed by polarizing microscope

稻草产物与苯酚、甲醛原位共混, 制备改性酚醛复合材料, 考察离子液体的种类及其与稻草质量比对酚醛树脂性能的影响, 结果列于表1。

由表1可知, 用离子液体及其溶解的稻草产物改性酚醛树脂可使其力学性能明显提高, 游离醛含量被降低。比较样品2-6可知, 随着端羟基离子液体[HeMIM]Cl与稻草的质量比的增加改性酚醛树脂的性能逐渐变好, 当质量比超过20∶1时所得酚醛树脂的各项性能指标趋于稳定。比较样品4、7和8可知, 在相同条件下端氨基离子液体[AeMIM]Br及其溶解的稻草体系改性的酚醛复合材料的力学性能指标最好, 拉伸强度从原来的3.28 MPa提高到9.48 MPa, 冲击强度由原来的0.93 kJ/m^{2}提高到5.88 kJ/m^2, 但硬度有所下降; 而端羧基离子液体[CeMIM]Cl及其溶解的稻草体系改性后的酚醛复合材料游离醛释放量最低, 从原来的3.64%降低到0.92%。这说明, 离子液体的结构特点与用量都影响酚醛树脂的性能指标。

其原因是, 在离子液体结构中具有亲水性的功能极性基团和亲油性的烷基侧链, 使离子液体与酚醛树脂具有很好的相容性, 并在酚醛复合材料制备过程中起到一定的偶联作用, 均匀分散在聚合物树脂中, 在固化过程中不易迁移到表面。同时, 离子液体与酚醛树脂间产生强相互作用, 形成更稳定的极性共轭结构, 使分子间作用力增强, 从而提高了拉伸强度和冲击韧性。但是过量的离子液体延长固化时间, 且在性能指标上亦达到平缓状态, 因此离子液体与稻草质量比为20∶1较合适。相比之下, 端氨基离子液体[AeMIM]Br在固化过程中起到了更好的偶联作用, 其改性后的酚醛复合材料极性共轭结构更加稳定, 因此[AeMIM]Br及其溶解稻草产物改性的酚醛复合材料力学性能最好。而端羧离子液体[CeMIM]Cl溶解稻草的效果最佳, 这与其自身结构中的羧基酸性自催化作用有关, 此外, 阳离子部分[CeMIM]$^+$比[HeMIM]$^+$和[AeMIM]$^+$更易与稻草纤维素中羟基上的氧原子形成配位络合, 使纤维素氢键破坏, 大量羟基被裸露出来, 从而替代部分苯酚与甲醛反应。因此, [CeMIM]Cl及其溶解稻草产物改性的酚醛复合材料游离醛含量最低。

2.4 酚醛复合材料的化学结构

用MAGNA-IR750型傅立叶红外光谱仪对未改性的原酚醛树脂(表1中样品1)、稻草、离子液体[HeMIM]Cl溶液稻草产物改性后的酚醛树脂(样品4)进行红外结构表征, 结果如图4所示。

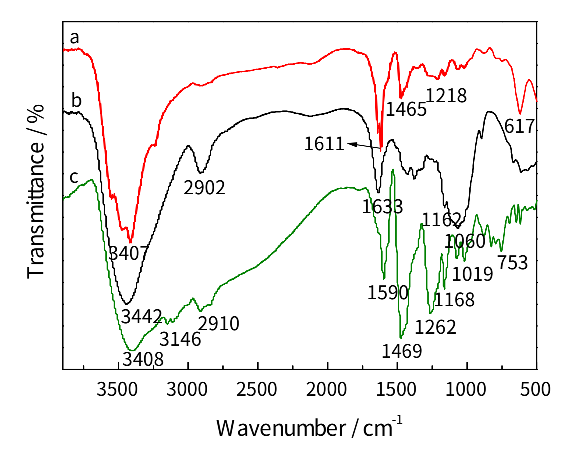


图4 原酚醛树脂、稻草与酚醛复合材料红外光谱图 (a-原酚醛树脂; b-稻草; c-酚醛复合材料)

Fig.4 Infrared spectra of phenolic resin, straw and phenolic resin composites (a- phenolic resin, b- straw, c- phenolic resin composites)

表1 离子液体种类及其与稻草质量比对酚醛树脂性能的影响

Table 1 The effect of ionic liquids types and mass ratio of ionic liquids to straw on the properties of phenolic resin

Sample No.	Ionic liquids (ILs)	Mass ratio of ILs to straw	Tensile strength (MPa)	Impact strength (kJ/m^2)	Relative hardness (%)	Free fomaldehyde (%)
1	—	—	3.28	0.93	92	3.64
2	[HeMIM]Cl	10:1	7.54	3.58	94	2.22
3	[HeMIM]Cl	15:1	7.86	4.12	91	2.14
4	[HeMIM]Cl	20:1	8.44	5.69	93	2.07
5	[HeMIM]Cl	25:1	8.21	5.72	90	2.02
6	[HeMIM]Cl	30:1	8.09	5.86	92	2.04
7	[AeMIM]Br	20:1	9.48	5.88	93	1.16
8	[CeMIM]Cl	20:1	9.09	5.79	91	0.92

Note: Sample 1 is the original phenolic resin prepared under the same conditions without any modification.

谱图4中曲线a、b、c分别是原酚醛树脂、稻草、酚醛复合材料的红外光谱图。曲线a中, 3407 cm^{-1}是酚醛树脂中的羟基伸缩振动峰, 1611 cm^{-1}和1465 cm^{-1}是酚醛树脂结构的芳环骨架振动, 1218 cm^{-1}是芳香族醚键伸缩振动, 617 cm^{-1}是苯环上-CH-的面外弯曲振动峰, 这些都是酚醛树脂典型的特征吸收峰。曲线b中, 3442 cm^{-1}是稻草纤维素中的羟基伸缩振动峰, 2902 cm^{-1}处的透过率可用来反映结晶度, 该峰峰型明显, 说明稻草的纤维素存在结晶区, 具有一定的结晶度。1633 cm^{-1}是纤维素的C=C吸收振动峰, 1060 cm^{-1}是典型的纤维素结构中的C-O-C醚键吸收振动峰, 此峰型宽而强, 明显区别与曲线a。以上峰型都是稻草纤维素结构的典型特征峰。曲线c中, 峰型较多, 既有曲线a原酚醛树脂的特征峰, 又具备曲线b稻草结构特征峰。除此之外, 还在3146 cm^{-1}、1590 cm^{-1}、1019 cm^{-1}、753 cm^{-1}等处出现了新的特征峰, 是咪唑离子液体[HeMIM]Cl的典型特征峰。而酚醛复合材料在1469 cm^{-1}处的峰型变强, 且纤维素醚键特征峰1060 cm^{-1}在c曲线中明显变弱, 且2910 cm^{-1}处反映的结晶峰型变小变钝, 说明稻草纤维素的结晶区被破坏。这些结果都说明, 稻草纤维素结构的羟基与醛发生了化学反应。

2.5 酚醛复合材料的结晶结构

用D/max-2400全自动X-射线衍射仪测定稻草及[HeMIM]Cl溶解稻草产物改性的酚醛树脂(表1中样品4)的结晶结构, 结果如图5所示。

由图5可知, 原稻草在 衍射角为31.4°、45.7°、56.1°、66.2等处出现衍射峰, 是稻草纤维素的典型特征峰, 说明稻草中的纤维素存在晶区。而理论上被离子液体溶解的稻草纤维素仍然存在晶区, 只是晶型和微晶尺寸会发生变化, 但曲线b衍射角度范围内没有任何衍射峰出现, 说明溶解后的纤维素结构完全消失, 进而说明了稻草被离子液体溶解后其纤维素结构中裸露出来的大量羟基与醛发生了反应, 生成了无定型结构的酚醛树脂。

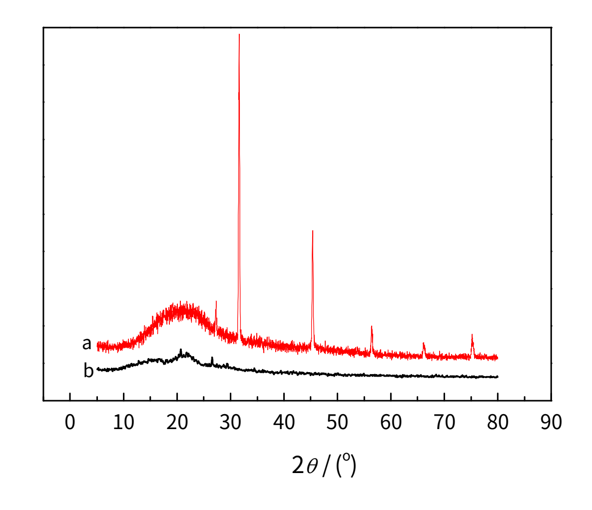


图5 稻草与酚醛复合材料XRD谱图(a-稻草; b-酚醛复合材料)

Fig.5 XRD spectra of straw and phenolic resin composites (a- straw, b- phenolic resin composites)

2.6 酚醛复合材料的形貌

用TM3000型电镜扫描仪观察原酚醛树脂(表1中样品1)及改性酚醛树脂(样品7)的表观形貌, 如图6所示。

图6给出了改性前后的酚醛树脂表观形貌, 其中图6a是未经任何改性的原酚醛树脂, 图6b是离子液体[AeMIM]Br溶解稻草产物改性的酚醛树脂。放大倍数均为1000倍。从图6可知, 原酚醛树脂固化后表面疏松多孔, 脆性大, 易龟裂。改性后的酚醛树脂表面平整, 基本无孔洞, 结构密实, 不易龟裂, 其表面零星点缀的白色物质是催化剂氢氧化钠。由此可见, 改性后的酚醛树脂因其结构连接上咪唑离子液体和稻草纤维素结构, 使表观形貌得以改善, 结构基本无孔洞, 与力学性能提高的分析结果是相吻合的。

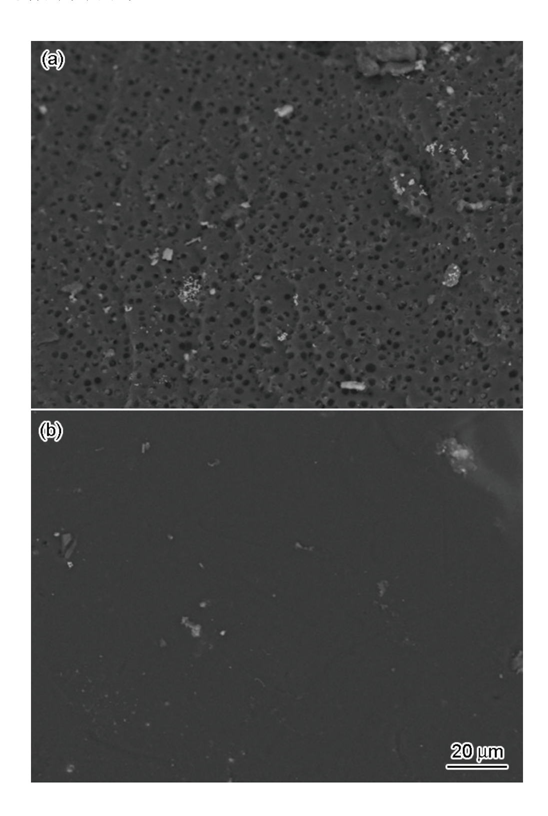
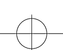


图6 原酚醛树脂与酚醛复合材料SEM像(a-原酚醛树脂; b-酚醛复合材料)

Fig.6 SEM photos of phenolic resin and phenolic resin composites (a- phenolic resin, b- phenolic resin composites)



3 结　论

1. 本文合成的三种功能化离子液体, 氯化1-(2-羟乙基)-3-甲基咪唑离子液体[HeMIM]Cl、溴化1-乙胺基-3-甲基咪唑离子液体[AeMIM]Br和氯代1-羧乙基-3-甲基咪唑离子液体[CeMIM]Cl是目标产物, 纯度很高, 产率均高于90%。

2. 三种功能化离子液体对稻草表现出很好的溶解性能, 在90℃溶解率均大于25%, 其中离子液体[CeMIM]Cl溶解效果最好, 溶解率高达30.25%, [AeMIM]Br次之。

3. 用离子液体及其溶解稻草体系制备的改性酚醛树脂复合材料的性能明显提高, 且随着离子液体用量的增加改性酚醛树脂的性能逐渐完善, 当离子液体与稻草质量比超过20∶1时酚醛树脂性能趋于稳定; 当离子液体与稻草质量比为20∶1时[CeMIM]Cl溶解稻草产物制备的酚醛树脂游离醛最低, [AeMIM]Br溶解稻草产物制备的酚醛树脂力学性能最好, 但硬度变化不大。制备的改性酚醛树脂表面平整, 无孔洞, 不龟裂。

参 考 文 献

1 X. B. Lu, Q. Zhang, L. Zhang, J. Li, Direct electron transfer of horseradish peroxidase and its biosensor based on chitosan and room temperature ionic liquid, Electrochemistry Communications, **8**(5), 874(2006)

2 P. Kubisa, Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes, Progress in Polymer Science, **29**(1), 3(2004)

3 A. M. Scruto, W. Leitner, Expanding the useful range of ionic liquids: melting ponit depression of organic salts with carbon dioxide for biphasic catalytic reactions, Chemistry Communication, **35**, 3681(2006)

4 J. W. Zhang, K. L. Hong, J. W. Mays, Synthesis of block copolymers of styrene and methyl methacrylate by conventional free radical polymerization in room temperature ionic liquids, Macromolecules, **35**(15), 5738(2002)

5 W. Zhao, G. H. He, L. L. Zhang, J. Ju, H. Dou, F. Nie, G. N. Li, H. J. Liu, Effect of water in ionic liquid on the separation performance of supported ionic liquid membrane for CO_2/N_2, Journal of Membrane Science, **350**(1-2), 279(2010)

6 QIAO Jichao, HU Xiaoling, GUAN Ping, Reasearch progress of phenol- formaldehyde resin adhesive, China Adhesives, **15**(7), 45 (2006)
(乔吉超, 胡小玲, 管　萍, 酚醛树脂胶粘剂的研究进展, 中国胶粘剂, **15**(7), 45(2006))

7 DU Ying, ZHOU Taiyan, WANG Zhe, REN Youfang, CAI Xiaoyan, Composite modify of phenol formaldehyde resin adhesive, Polymer Bulletin, **2**, 79(2012)
(杜　郢, 周太炎, 王　哲, 任筱芳, 蔡晓燕, 酚醛树脂胶粘剂的复合改性, 高分子通报, **2**, 79(2012))

8 J. W. Wang, M. G. Laborie, M. P. Wolcott, Correlation of mechanical and chemical cure development for phenol - formaldehyde resin bonded wood joints, Thermochimica Acta, **513**, 20(2011)

9 Y. B. Hoong, M. T. Paridah, Y. F. Loh, H. Jalaluddin, L. A. Chuah, A new source of natural adhesive: Acacia mangium bark extracts co-polymerizedwithphenol formalde -hyde (PF) forbonding Mempisang veneers 1. International Journal of Adhesion & Adhesives, **31**, 164(2011)

10 T. Tabarsa, S. Jahanshahi, A. Ashori, Mechanical and physical properties of wheat straw boards bonded with a tannin modified phenol - formaldehyde adhesive, Composites: Part B, **42**(2), 176(2011)

11 GUO Liying, SHI Tiejun, LI Zhong, Solubilities of two kinds of imidazolium ionic liquids for fir powder, Journal of Chemical Industry and Engineering, **59**(5), 1299(2008)
(郭立颖, 史铁钧, 李　忠, 两种咪唑类离子液体对杉木粉的溶解性能, 化工学报, **59**(5), 1299(2008))

12 GUO Liying, SHI Tiejun, LI Zhong, DUAN Yanpeng, Influence of ionizes liquid and flr Powder on Properties of Phenol- formaldehyde adhesive, Chin. J. Mater. Res., **23**(3), 311(2009)
(郭立颖, 史铁钧, 李　忠, 段衍鹏, 离子液体与杉木粉对酚醛胶粘剂性能的影响, 材料研究学报, **23**(3), 311(2009))

